

04 APR 2005

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004)

PCT

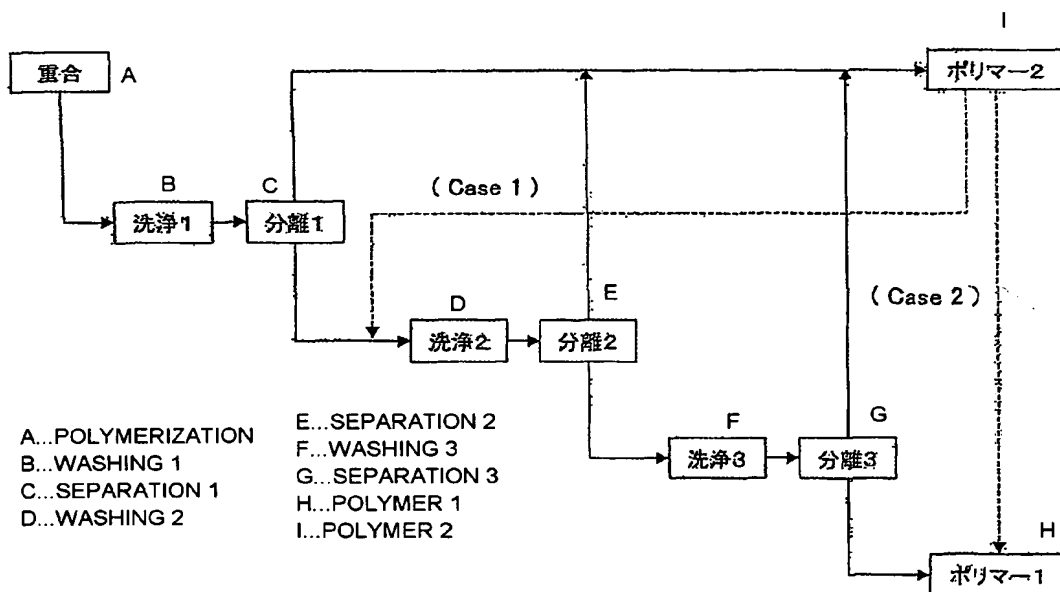
(10) 国際公開番号  
WO 2004/033535 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 75/04 LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横網一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012667
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-297656  
2002 年 10 月 10 日 (10.10.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.,
- (72) 発明者; および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 千賀 実 (SENGA, Minoru) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 菅 浩一 (SUGA, Koichi) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 大野 富夫 (OHNO, Tomio) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門三丁目 25 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, US.

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE RESINS

(54) 発明の名称: ポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法



(57) Abstract: A process for the production of polyarylene sulfide resins which comprises washing a softened or molten polyarylene sulfide resin with a mixed solvent consisting of an aprotic organic solvent and water, characterized in that the resin dissolved in the washings is precipitated and separated specifically by cooling the washings and/or adding water to the washings, followed by the recovery and reuse of the resin. According to the process, the washing of a polyarylene sulfide resin formed by polymerization with a solvent can be carried out with little loss of the resin.

(57) 要約: 本発明は、ポリアリーレンスルフィド系樹脂を軟化ないし溶融状態で、非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒で洗浄するに際し、洗浄液中に溶解した一部のポリアリーレンスルフィド系樹脂を回収し、具体的には、洗浄後の洗浄液を冷却し、及び/又は洗浄液に水を加えて、洗浄液中に溶解しているポリアリーレンスルフィド系

[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

樹脂を沈殿・分離させて回収し、再利用することを特徴とするポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法である。本発明によれば、重合により生成したポリアリーレンスルフィド系樹脂を溶媒で洗浄するに際し、該樹脂をほとんど損失させることのないポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法を提供することができる。

## 明 細 書

## ポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法

技術分野

本発明はポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法に関し、さらに詳しくは重合により生成したポリアリーレンスルフィド系樹脂を溶媒で洗浄するに際し、溶媒に溶解された一部の樹脂を回収・再利用することにより、樹脂収量を向上させるポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法に関するものである。

背景技術

ポリアリーレンスルフィド系樹脂（以下、「PAS系樹脂」ということがある）、中でも特にポリフェニレンスルフィド（以下、「PPS系樹脂」ということがある）樹脂は、機械的強度、耐熱性、難燃性、耐溶剤性等に優れると共に、良好な電気的特性や高い剛性を有するエンジニアリングプラスチックとして知られており、電子・電気機器部品の素材等の各種材料として広く用いられている。

これらの樹脂の製造には、従来、N-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」ということがある）等の非プロトン性有機溶媒中でp-ジクロロベンゼン等のジハロゲン化芳香族化合物と硫化ナトリウム等のナトリウム塩とを反応させるという方法が一般に用いられてきた。しかしながら、この方法においてはハロゲン化ナトリウムが副生し、このハロゲン化ナトリウムはNMP等の溶媒に不溶であるため樹脂中に取り込まれてしまい、重合後、多量の水でPAS樹脂を洗浄しても、PAS系樹脂中のハロゲン化ナトリウムを十分に取り除くことはできなかった。

そこで、ナトリウム塩に代えてリチウム塩を用いて重合を行うことが注目されてきた。重合中に副生するハロゲン化リチウムはNMP等の多くの非プロトン性有機溶媒（重合用溶媒）に可溶であるので、樹脂中のリチウム濃度を比較的容易に低減することが可能となる。しかしながら、副生したハロゲン化リチウム等が不純物として、PAS系樹脂中に残存し、重合後、多量の水で洗浄しても十分に取り除くことはできなかった。

ポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造において副生するアルカリ金属ハロゲン化物を効果的に取り除く方法として、軟化ないし熔融状態のポリアリーレンスルフィド樹脂を有機アミド－水混合溶媒等の溶媒で洗浄する方法が提案されている（例えば、特開昭61-228023号公報、特開平7-207027号公報参照）。しかしながら、これらの洗浄方法では、アルカリ金属ハロゲン化物を効果的に除去することはできるが、ポリアリーレンスルフィド樹脂の一部がアルカリ金属ハロゲン化物と一緒に液相に溶解するため、得られるポリアリーレンスルフィド樹脂の収率が低下するという問題があった。

この問題を解決することを目的として、本発明者らはPAS系樹脂が飽和した溶媒を洗浄液として使用する方法を提案した（特開2000-273174号公報参照）。しかしながら、この方法を実際の製造プロセスに適用した場合には、洗浄工程の洗浄液の流量の制御が難しい点や製造装置の配管などが複雑になるという問題があり、また、この方法によればPAS系樹脂のロスは少なくなるものの、PAS系樹脂の一部が洗浄液に溶解して洗浄液とともに失われ必ずしも満足すべき収量が得られないという問題があった。

## 発明の開示

本発明は上記の問題に鑑みなされたものであり、重合により生成したポ

リアリーレンスルフィド系樹脂を溶媒で洗浄するに際し、該樹脂をほとんど損失させることのないポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリアリーレンスルフィド系樹脂を洗浄した洗浄液を冷却すること及び／又は洗浄液に水を加えることによって、溶解したポリアリーレンスルフィド系樹脂を分離回収することができることを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下の内容を要旨するものである。

(1) ポリアリーレンスルフィド系樹脂を軟化ないし熔融状態で、非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒で洗浄するに際し、洗浄液中に溶解した一部のポリアリーレンスルフィド系樹脂を回収し、再利用することを特徴とするポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法。

(2) 上記(1)の方法において、洗浄後の洗浄液を冷却し及び／又は洗浄液に水を加えて、洗浄液中に溶解しているポリアリーレンスルフィド系樹脂を沈殿・分離させて回収することを特徴とする、ポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法。

(3) 上記(2)の方法により回収したポリアリーレンスルフィド系樹脂を、別の新たに洗浄に供するポリアリーレンスルフィド系樹脂に加えて、軟化ないし熔融状態で非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒で洗浄する、ポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法。

(4) 上記(2)の方法により回収したポリアリーレンスルフィド系樹脂を、粉碎・乾燥して粉末状として再利用に供する、ポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明を応用した、重合と洗浄との連続プロセスを示すフロー図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の製造方法においては、ポリアリーレンスルフィド系樹脂（PAS系樹脂）を軟化ないし熔融状態で洗浄することが必要であり、固化状態のPAS系樹脂の洗浄を行うと、アルカリ金属ハロゲン化物等の不純物の除去が充分に行われないう不都合がある。

本発明の製造方法を適用し得るPAS系樹脂に特に制限はなく、例えばp-ジクロロベンゼンと、硫黄源とを有機極性溶媒中でそれ自体公知の方法により重縮合反応させることにより得られるポリアリーレンスルフィド樹脂などが挙げられる。PAS系樹脂は一般にその製造法により実質上線状で分岐、架橋構造を有しない分子構造のものと、分岐や架橋構造を有する構造のものが知られているが本発明においてはそのいずれのタイプのものについても有効である。PAS系樹脂としては、繰返し単位としてパラアリーレンスルフィド単位を70モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上含有するホモポリマーまたはコポリマーが挙げられる。共重合構成単位としては、例えばメタフェニレンスルフィド単位、オルソフェニレンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンケトンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンスルホンスルフィド単位、p, p'-ビフェニレンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンエーテルスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンメチレンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンクメニルスルフィド単位、ナフチルスルフィド単位などが挙げられる。また、本発明のポリアリーレンスルフィドとしては、前記の実質上線状ポリマーの他に、モノマーの一部として3個以上の官能基を有するモノマーを少量混合使用して重合した分岐または架橋ポリアリーレンスルフィドや、また、

これを前記の線状ポリマーにブレンドした配合ポリマーも本発明製造方法の適用対象とすることができる。

本発明の製造方法を適用し得るPAS系樹脂は、極性有機溶媒中でジハロゲン化芳香族化合物と金属硫化物とを反応させることによって得ることができる。

このPAS系樹脂の製造に用いられるジハロゲン化芳香族化合物としては、例えばm-ジハロベンゼン、p-ジハロベンゼン等のジハロゲンベンゼン類；2,3-ジハロトルエン、2,5-ジハロトルエン、2,6-ジハロトルエン、3,4-ジハロトルエン、2,5-ジハロキシレン、1-エチル-2,5-ジハロベンゼン、1,2,4,5-テトラメチル-3,6-ジハロベンゼン、1-ノルマルヘキシル-2,5-ジハロベンゼン、1-シクロヘキシル-2,5-ジハロベンゼンなどのジハロゲンアルキル置換ベンゼン類又はジハロゲンシクロアルキル置換ベンゼン類；1-フェニル-2,5-ジハロベンゼン、1-ベンジル-2,5-ジハロベンゼン、1-p-トルイル-2,5-ジハロベンゼン等のジハロゲンアリアル置換ベンゼン類；4,4'-ジハロビフェニル等のジハロゲンビフェニル類；1,4-ジハロナフタレン、1,6-ジハロナフタレン、2,6-ジハロナフタレン等のジハロゲンナフタレン類などが挙げられる。

また、このPAS系樹脂の製造に用いられる金属硫化物としては、硫化ナトリウム、硫化リチウム、硫化カリウム等のアルカリ金属化合物に代表される金属硫化物を主として用いることができる。これらは一種単独で、または二種以上を混合して用いてもよい。また、アルカリ土類金属硫化物や他の硫黄源を併用して用いることもできる。

本発明に用いられる非プロトン性有機溶媒としては、一般に、非プロトン性の極性有機化合物（たとえば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機イオウ化合物、環式有機リン化合物等）を、単独溶媒として

又は混合溶媒として好適に使用することができる。

これらの非プロトン性の極性有機化合物のうち、上記アミド化合物としては、たとえば、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジエチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジエチルアセトアミド、N，N－ジプロピルアセトアミド、N，N－ジメチル安息香酸アミドなどを挙げるることができる。

また、上記ラクタム化合物としては、たとえば、カプロラクタム、N－メチルカプロラクタム、N－エチルカプロラクタム、N－イソプロピルカプロラクタム、N－イソブチルカプロラクタム、N－ノルマルプロピルカプロラクタム、N－ノルマルブチルカプロラクタム、N－シクロヘキシルカプロラクタム等のN－アルキルカプロラクタム類、N－メチルー2－ピロリドン (NMP)、N－エチルー2－ピロリドン、N－イソプロピルー2－ピロリドン、N－イソブチルー2－ピロリドン、N－ノルマルプロピルー2－ピロリドン、N－ノルマルブチルー2－ピロリドン、N－シクロヘキシルー2－ピロリドン、N－メチルー3－メチルー2－ピロリドン、N－エチルー3－メチルー2－ピロリドン、N－メチルー3，4，5－トリメチルー2－ピロリドン、N－メチルー2－ピペリドン、N－エチルー2－ピペリドン、N－イソプロピルー2－ピペリドン、N－メチルー6－メチルー2－ピペリドン、N－メチルー3－エチルー2－ピペリドンなどを挙げるることができる。

また、前記尿素化合物としては、たとえば、テトラメチル尿素、N，N’－ジメチルエチレン尿素、N，N’－ジメチルプロピレン尿素などを挙げるることができる。

さらに、前記有機イオウ化合物としては、たとえば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、1－メチルー1－オキソスルホラン、1－エチルー1－オキソスルホラン、1－フェニルー1



ーオキソスルホランなどを、また、前記環式有機リン化合物としては、たとえば、1-メチル-1-オキソホスホラン、1-ノルマルプロピル-1-オキソホスホラン、1-フェニル-1-オキソホスホランなどを挙げることができる。

これら各種の非プロトン性極性有機化合物は、それぞれ一種単独で又は二種以上を混合して、さらには、本発明の目的に支障のない他の溶媒成分と混合して、前記非プロトン性有機溶媒として使用することができる。

前記の各種の非プロトン性有機溶媒の中でも、好ましいのはN-アルキルカプロラクタム及びN-アルキルピロリドンであり、特に好ましいのはN-メチル-2-ピロリドンである。

本発明においては、PAS系樹脂の溶解性を制御するために、洗浄溶媒として非プロトン性有機溶媒とともに一定割合の水を添加することが必要であり、上記の非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒をPAS系樹脂の洗浄に用いる。非プロトン性有機溶媒と混合して用いる水には特に制限はないが、蒸留水が好ましい。非プロトン性有機溶媒と水との混合比は質量比（非プロトン性有機溶媒／水）で55／45～95／5とすることが好ましく、65／35～90／10が特に好ましく、70／30～85／15がさらに好ましい。

水の混合比率が45質量%を超えると、PAS系樹脂が軟化ないし熔融状態になりにくく、PAS系樹脂が固化する可能性がある。また、水の混合比率が5質量%未満では、PAS系樹脂が全て溶解して均一な溶液となるため、洗浄することができない。

洗浄時のPAS系樹脂の濃度は、非プロトン性有機溶媒1リットルに対し、洗浄されるPAS系樹脂を10～400gとすることが好ましく、特に好ましくは50～300g、さらに好ましくは100～250gである。洗浄時のPAS系樹脂の量が400gを超えると洗浄効率が低下する傾向

にあり、また、10g未満では経済性に劣るものとなる。

洗浄温度は、220～300℃が好ましく、特に230～270℃が好ましく、さらに240～260℃が好ましい。洗浄温度が300℃を超えるとPAS系樹脂が分解し、220℃未満ではPAS系樹脂が軟化ないし熔融しない。

本発明の製造方法においては、上記のようにしてPAS系樹脂を洗浄した後、この洗浄液を冷却し、及び／又は水を加えることによって、溶解したPAS系樹脂を洗浄液から沈殿させて回収する。この場合、冷却は溶解しているPAS系樹脂が沈殿を生成する温度であれば特に制限はないが、一般的には200℃以下が好ましく、150℃以下が更に好ましく、100℃以下が特に好ましい。

また、水を添加する場合は、水の添加量は溶解しているPAS系樹脂が沈殿を生成する量であればよいが、水を加えた後の組成がN-メチル-2-ピロリドン（NMP）などの溶剤に対して50質量%より多くなる量を添加することが好ましく、80質量%より多くなる量を添加することがさらに好ましい。また、PAS系樹脂が溶解している洗浄液を、予め蒸留等の操作に付して濃縮することがより好ましい。

このようにして沈殿したPAS系樹脂を分離・回収する方法としては、遠心分離、濾過、静置分離等の従来から固液分離に用いられている手段を用いることができる。分離されたPAS系樹脂は、湿潤状態のままで次の洗浄に供するPAS系樹脂に加えてもよいし、洗浄した後乾燥して粉末状の固体PAS樹脂として回収し、これを製品のPAS系樹脂に混合することもできる。

また、本発明の応用として、PAS系樹脂の重合と洗浄とを複数回繰り返す第1図に示すようなプロセスとすることができる。例えば、PAS系樹脂を重合した後、非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒（洗浄溶媒）

で洗浄し(第1洗浄系)、この洗浄液に溶解した一部のPAS系樹脂を沈殿・回収し(ポリマー2)、熔融洗浄系へ直接リサイクルする連続プロセスとすることができる(Case 1)。また、場合によっては、ポリマー2を精製・乾燥した後、洗浄処理を経て得られたポリマー1に混合するプロセスとすることもできる(Case 2)。

### 実施例

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。ここで、「%」は、特に注記しない限り質量基準である。

#### 比較例：

1リットルのオートクレーブに硫化リチウム25.0g(0.544モル)、p-ジクロロベンゼン80.0g(0.544モル)、水酸化リチウム一水和物1.14g(0.0272モル)、水4.41g(0.245モル)及びNMP235ミリリットルを入れ、260℃で3時間重合反応を行った。

反応終了後、塩化アンモニウム水溶液(塩化アンモニウム2.33g、水28.7g)及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP)28.7gを加え、260℃で10分間攪拌し、攪拌を停止して10分経過後にインナーパイプより液相を抜き出した。続いて、NMP-水混合溶媒(NMP：236ミリリットル、水：33.6グラム)をオートクレーブに加え、オートクレーブを再び昇温し、260℃となった時点で10分間攪拌洗浄し、攪拌を停止して10分経過後にインナーパイプより液相を抜き出した。同様にし、この洗浄操作を4回繰り返した。その後、オートクレーブの蓋を開けて、ケーキ状をした精製されたポリフェニレンスルフィド樹脂を得た。このポリフェニレンスルフィド樹脂を粉碎し、残留するNMPを真空乾燥によって除去した。

得られたポリフェニレンスルフィド樹脂の収量は38.3グラムであり、理論収量(58.8グラム)の65%であった。また、ポリフェニレンスルフィド樹脂中に残留リチウム量は10ppm以下であった。

#### 実施例1:

上記の比較例において、4回の洗浄操作でインナーパイプより抜き出された洗浄液を全量回収した結果、合計で1380グラムであった。この洗浄液を50℃まで冷却し、ポリフェニレンスルフィド樹脂を沈殿させた。次いで、この沈殿物を遠心分離機にかけて遠心分離し、湿潤状態のポリフェニレンスルフィド樹脂として57.5グラムを得た。この含液率は80%であったので、回収したポリフェニレンスルフィド樹脂は、乾燥質量として11.76グラムであった。

次に、同じ条件と方法でパラジクロロベンゼンの重合反応を行い、反応終了後の塩化アンモニウム水溶液(塩化アンモニウム2.33g, 水28.7g)及びNMP28.7gを加える際に、先ほど回収した湿潤状態のポリフェニレンスルフィド樹脂57.5グラムを加えた。その後の洗浄操作は比較例と同一の条件と方法で行い、ケーキ状をした精製されたポリフェニレンスルフィド樹脂を得た。得られたポリフェニレンスルフィド樹脂の収量は47.8グラムであり、理論収量(58.8グラム)の81%であった。また、このポリフェニレンスルフィド樹脂中の残留リチウム量は10ppm以下であった。

#### 実施例2:

比較例と同様にしてパラジクロロベンゼンの重合とその後の洗浄操作を行い、4回の洗浄操作でインナーパイプより抜き出された洗浄液の全量の1380グラムを回収した。この回収した洗浄液を減圧蒸留にかけて、水とNMPを主成分とする留分920グラムを除去した。蒸留残渣を100℃以下に冷却し、水1840グラムを加えて、ポリフェニレンスルフィ

ド樹脂を沈殿させた。この時の添加した水の量は、NMPに対して82%に相当する量であった。次いで、この沈殿物を遠心分離機にかけて遠心分離し、湿潤状態のポリフェニレンスルフィド樹脂として96.5グラムを得た。この含液率は80%であったので、回収したポリフェニレンスルフィド樹脂は、乾燥質量としては19.3グラムであった。

次に、比較例と同一の条件と方法でパラジクロロベンゼンの重合反応を行い、1回目の洗浄としてNMP-水混合溶媒（NMP：236ml、水：33.6g）を加える代わりに、上記で回収した湿潤状態のポリフェニレンスルフィド樹脂として96.5グラムとNMP300ミリリットルをオートクレープに加えて第1回目の洗浄操作を行い、以降は比較例と同様の条件と方法によって精製されたポリフェニレンスルフィド樹脂を得た。得られたポリフェニレンスルフィド樹脂の収量は53.3グラムであり、理論収量（58.8グラム）の91%であった。また、残留リチウム量は、10ppm以下であった。

### 実施例3：

実施例2と同様にしてパラジクロロベンゼンの重合反応と洗浄操作を行い、回収した洗浄液1380グラムを減圧蒸留にかけて、水とNMPを主成分とする留分920グラムを除去した。蒸留残渣を100℃以下に冷却し、水1840グラムを加えて、ポリフェニレンスルフィド樹脂を沈殿させた。この時の添加した水の量は、NMPに対して82%に相当する量であった。次いで、この沈殿物を遠心分離機にかけて遠心分離し、湿潤状態のポリフェニレンスルフィド樹脂として96.5グラムを得た。この含液率は80%であったので、回収したポリフェニレンスルフィド樹脂は、乾燥質量としては19.3グラムであった。これを80℃の熱水1840グラムで2回洗浄した後、120℃にて乾燥し、17.8グラムのポリフェニレンスルフィド樹脂を得た。このポリフェニレンスルフィド樹脂中の残

留リチウム量は10 ppm以下であった。

一方、上記の4回の洗浄操作を経て精製されたポリフェニレンスルフィド樹脂として38.3グラムが得られた。これと上記で回収して得られたポリフェニレンスルフィド樹脂を合計すると56.1グラムとなり、理論収量(58.8グラム)に対して95%の収率で回収できたこととなる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の製造方法によれば、ポリアリーレンスルフィド系樹脂をほとんど損失させることなく、該樹脂から効果的にアルカリ金属ハロゲン化物を除去することができ、高い収率で精製したポリアリーレンスルフィド系樹脂を得ることができる。

## 請 求 の 範 囲

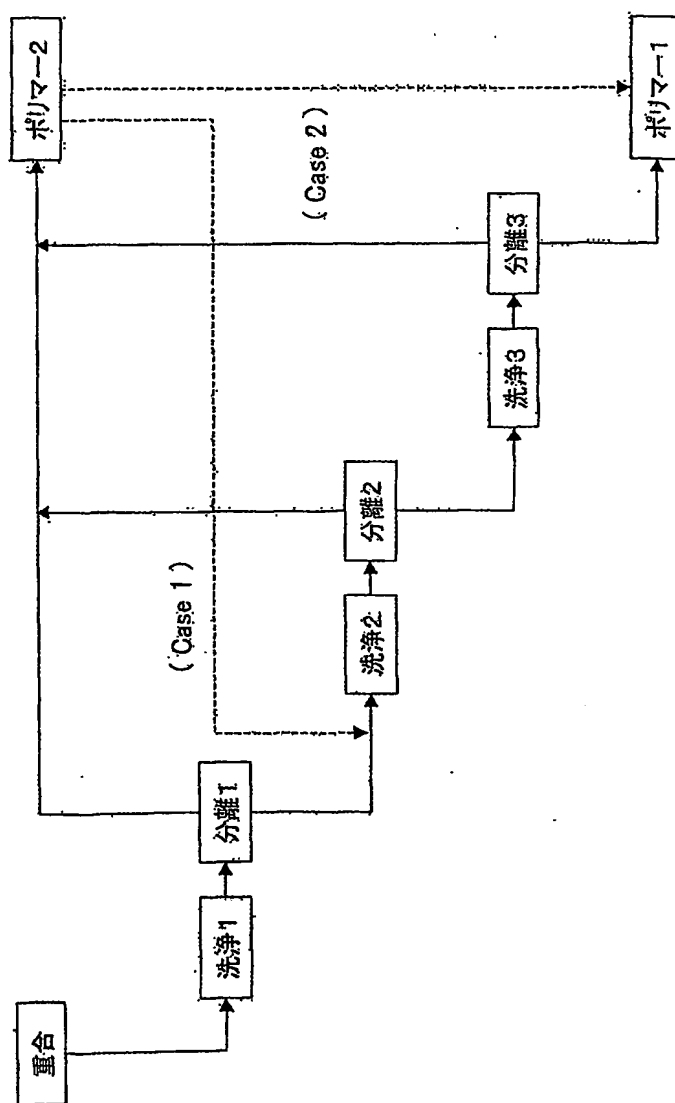
1. ポリアリーレンスルフィド系樹脂を軟化ないし熔融状態で、非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒で洗浄するに際し、洗浄液中に溶解した一部のポリアリーレンスルフィド系樹脂を回収し、再利用することを特徴とするポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法。

2. 洗浄後の洗浄液を冷却し及び／又は洗浄液に水を加えて、洗浄液中に溶解しているポリアリーレンスルフィド系樹脂を沈殿・分離させて回収することを特徴とする、請求項1記載のポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法。

3. 請求項2記載の方法により回収したポリアリーレンスルフィド系樹脂を、別の新たに洗浄に供するポリアリーレンスルフィド系樹脂に加えて、軟化ないし熔融状態で非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒で洗浄することを特徴とする、ポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法。

4. 請求項2記載の方法により回収したポリアリーレンスルフィド系樹脂を、粉碎・乾燥して粉末状として再利用に供する、ポリアリーレンスルフィド系樹脂の製造方法。

第 1 図





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C08G75/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> C08G75/02-75/23

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4748231 A (Afif M. Nesheiwat), 31 May, 1988 (31.05.88), Claims; examples (Family: none)	1-4
X	JP 10-507223 A (Hoechst AG.), 14 July, 1998 (14.07.98), Claims; examples & DE 4436636 A & WO 96/11968 A1 & DE 4444247 A & DE 4438447 A & EP 785962 A1 & US 5994416 A & US 6069181 A & DE 59506488 C	1-4
X	JP 6-192423 A (Phillips Petroleum Co.), 12 July, 1994 (12.07.94), Claims; examples & CA 2101409 A & EP 594189 A1	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 December, 2003 (18.12.03)Date of mailing of the international search report  
20 January, 2004 (20.01.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12667

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-43690 A (Tosoh Corp.), 23 February, 1993 (23.02.93), Claims; examples & US 5360890 A	1-4
X	JP 61-228023 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 11 October, 1986 (11.10.86), Claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2002-533546 A (Phillips Petroleum Co.), 08 October, 2002 (08.10.02), Claims; examples & EP 1171511 A1 & WO 00/39196 A1 & US 6201097 B1	1-4
A	JP 6-192424 A (Phillips Petroleum Co.), 12 July, 1994 (12.07.94), Claims; examples & CA 2103628 A & EP 594186 A1 & US 5374709 A	1-4
A	JP 5-186593 A (Phillips Petroleum Co.), 27 July, 1993 (27.07.93), Claims; examples & CA 2072165 A & EP 520370 A2 & US 5354841 A1 & KR 189767 B & US 6281326 B1	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C 0 8 G 7 5 / 0 4

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C 0 8 G 7 5 / 0 2 - 7 5 / 2 3

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 4 7 4 8 2 3 1 A (Afif M. Nesheiwat), 1 9 8 8. 0 5. 3 1, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 4
X	JP 1 0 - 5 0 7 2 2 3 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャ フト), 1 9 9 8. 0 7. 1 4, 特許請求の範囲, 実施例 & DE 4 4 3 6 6 3 6 A & WO 9 6 / 1 1 9 6 8 A 1 & DE 4 4 4 4 2 4 7 A & DE 4 4 3 8 4 4 7 A & EP 7 8 5 9 6 2 A 1 & US 5 9 9 4 4 1 6 A & US 6 0 6 9 1 8 1 A & DE 5 9 5 0 6 4 8 8 C	1 - 4

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8. 1 2. 0 3

国際調査報告の発送日

20. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治



4 J 9 0 4 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 6-192423 A (フィリップス・ペトロリウム・カンパニー), 1994. 07. 12, 特許請求の範囲, 実施例 &CA 2101409 A &EP 594189 A1	1-4
X	J P 5-43690 A (東ソー株式会社), 1993. 02. 23, 特許請求の範囲, 実施例 &US 5360890 A	1-4
X	J P 61-228023 A (呉羽化学工業株式会社), 1986. 10. 11, 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-4
A	J P 2002-533546 A (フィリップス ピトロリアム カンパニー), 2002. 10. 08, 特許請求の範囲, 実施例 &EP 1171511 A1 &WO 00/39196 A1 &US 6201097 B1	1-4
A	J P 6-192424 A (フィリップス・ペトロリウム・カンパニー), 1994. 07. 12, 特許請求の範囲, 実施例 &CA 2103628 A &EP 594186 A1 &US 5374709 A	1-4
A	J P 5-186593 A (フィリップス・ペトロリウム・カンパニー), 1993. 07. 27, 特許請求の範囲, 実施例 &CA 2072165 A &EP 520370 A2 &US 5354841 A1 &KR 189767 B &US 6281326 B1	1-4